

CLEANING METHOD OF SOIL AND UNDERGROUND WATER CONTAMINATED WITH ORGANIC CHLORINE COMPOUND

Patent Number: JP2000005740
Publication date: 2000-01-11
Inventor(s): ITO HIROYUKI;; SHIRATORI JUICHI
Applicant(s): DOWA MINING CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2000005740
Application Number: JP19980180016 19980626
Priority Number(s):
IPC Classification: B09C1/02; B09C1/08; C02F1/58; C02F1/72
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for decomposing a pollutant within a short time and at a normal temp. for underground water and soil contaminated with an org. chlorine compd.
SOLUTION: Soil or underground water is rapidly cleaned by decomposing an org. chlorine compd. by adding and mixing copper-containing iron powder to soil and underground water contaminated with the org. chlorine compd. A copper content of the copper-containing iron powder is 0.1-20 wt.% and addition of the copper-containing iron powder is within a range of 1-10 wt.% per the soil and the underground water. All of 16 kinds of tested org. chlorine compounds exhibit significant decomposition within 13 days and decomposition speed is remarkably improved in comparison with a case where iron powder is used. A decomposition product accompanying reaction is harmless gas such as methane, ethane, ethylene, propane and propene.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-5740

(P2000-5740A)

(43) 公開日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 0 9 C 1/02		B 0 9 B 3/00	3 0 4 K 4 D 0 3 8
1/08		C 0 2 F 1/58	A 4 D 0 5 0
C 0 2 F 1/58		1/72	Z A B Z
1/72	Z A B		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-180016

(22) 出願日 平成10年6月26日 (1998.6.26)

(71) 出願人 000224798

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72) 発明者 伊藤 裕行

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

(72) 発明者 白鳥 寿一

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

(74) 代理人 100075214

弁理士 丸岡 政彦

Fターム(参考) 4D038 AA02 AB14 BA02 BB20

4D050 AA02 AB19 BB20 BD02 BD04

CA20

(54) 【発明の名称】 有機塩素化合物に汚染された土壌および地下水の浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 有機塩素化合物で汚染された地下水および土壌を対象とし、短期間で、かつ常温で汚染物質を分解できる方法を提供する。

【解決手段】 有機塩素化合物で汚染された土壌および地下水に銅含有鉄粉を添加混合することにより、有機塩素化合物を分解して土壌または地下水を速やかに浄化することができる。銅含有鉄粉の銅含有率は、0.1～20重量%であり、銅含有鉄粉の添加率は、土壌および地下水に対して0.1～10重量%の範囲内である。試験した16種類の有機塩素化合物は全て13日以内に有意な分解を示し、鉄粉使用の場合に比べて分解速度が著しく改善された。反応に伴う分解産物はメタン、エタン、エチレン、プロパン、プロペン等の無害ガスであった。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機塩素化合物で汚染された土壌および地下水に銅含有鉄粉を添加混合することにより、前記有機塩素化合物を分解して前記土壌および地下水を浄化することを特徴とする土壌および地下水の浄化方法。

【請求項2】 前記有機塩素化合物がジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、メチルクロロホルム、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 1-ジクロロエチレン、シス-1, 2-ジクロロエチレン、トランス-1, 2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1, 3-ジクロロプロペンおよび1, 3-ジクロロプロパンから成る群から選ばれる少なくとも1種の有機塩素化合物である請求項1記載の土壌および地下水の浄化方法。

【請求項3】 前記銅含有鉄粉の銅含有率が0. 1～20重量%の範囲内にある請求項1または2記載の土壌および地下水の浄化方法。

【請求項4】 前記銅含有鉄粉の添加率が処理対象の土壌および地下水に対して0. 1～10重量%の範囲内にある請求項1～3のいずれかに記載の土壌および地下水の浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機塩素化合物で汚染された土壌および地下水の浄化方法に関し、更に詳しくは、銅含有鉄粉を使用して汚染された土壌および地下水に含まれる有機塩素化合物を分解し、土壌および地下水を浄化する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機塩素化合物で汚染された土壌または地下水から汚染物質を除去する方法として、汚染物質の揮発性を利用して吸引除去する土壌ガス吸引法、地下水中に溶解した汚染物質を揚水することで除去する地下水揚水処理法、熱処理を行なって地下の汚染物質を気化させ、生じたガスを除去する熱脱着法、などが知られている。これらはいずれも対象汚染物質の揮発性の高さを利用した土壌または地下水の浄化技術であるが、原位置実施においては用地制限を受けやすく、また除去された汚染物質を別途無害化処理する付加工程を必要とする欠点があった。

【0003】これに対して、汚染物質を分解する方法として、加熱・焼却等により無害化する高温熱分解、微生物による分解を促進させる微生物分解、海面状鉄粉を用いた方法（特願平9-367177）、地中反応壁を用いる方法（特表平5-50152、特表平6-506631）が知られている。しかし高温熱分解では、大がかりな設備を必要とし、また熱処理の際に土壌が変質して本来土壌のもつ機能が著しく損なわれ、かつオフサイト

処理を行なう場合、別途掘削・運搬費用が発生する。微生物分解では、汚染の種類により適応できない場合があり、またできたとしても反応が遅いために長期の浄化を必要とする。海面状鉄粉を用いた方法は、常温下で行なわれ、微生物分解よりも反応速度は改良されるものの、特定の難分解物質に対しては遅く実用的でない場合があった。

【0004】地中反応壁を用いる方法は、浄化の対象が地下水に限られていて土壌の浄化を目的としていない。また難分解物質に対しては海面状鉄粉と同じ欠点があり、反応性を高めるためにパラジウムを添加した方法（文献名：ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY/VOL N 0.11, 1995第2898～2990頁）も開示されているが、高コストとなって実用的ではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来の汚染物質の分解方法には、分解速度が遅いか高コストであるかあるいは高温熱処理を要するという課題があった。したがって本発明の目的は、有機塩素化合物で汚染された地下水および土壌を対象とし、短期間で、かつ常温で汚染物質を分解できる浄化処理方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の課題を解決するため鋭意研究した結果、銅を含有する鉄粉を使用することによって鉄粉と有機塩素化合物との反応速度を著しく改善できることを見だし、本発明法を提供することができた。すなわち、本発明法によれば、有機塩素化合物で汚染された土壌および地下水に銅含有鉄粉を添加混合することにより、有機塩素化合物を分解して土壌または地下水を速やかに浄化することができる。前記有機塩素化合物は、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、メチルクロロホルム、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 1-ジクロロエチレン、シス-1, 2-ジクロロエチレン、トランス-1, 2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1, 3-ジクロロプロペンおよび1, 3-ジクロロプロパン等からなる群から選ばれる有機塩素化合物であり、前記銅含有鉄粉の銅含有率は、0. 1～20重量%が好ましく、前記銅含有鉄粉の添加率は、処理対象の土壌および地下水に対して0. 1～10重量%が好ましい。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の方法は、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、メチルクロロホルム（1, 1, 1-トリクロロエタン）、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、

1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 1-ジクロロエチレン、シス-1, 2-ジクロロエチレン、トランス-1, 2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1, 3-ジクロロプロペン、1, 3-ジクロロプロパン等の有機塩素化合物によって汚染された地下水および土壌を対象とする。

【0008】地下水および土壌の浄化に使用する銅含有鉄粉は、例えば鉄粉を硫酸銅水溶液等の銅イオンを含む溶液中に混合して得られた沈澱物を回収することによって容易に調製される。銅含有鉄粉の銅含有率は0.1～20重量%の範囲内とするのが好ましい。銅含有率が0.1重量%より少ない場合、有機塩素化合物の分解速度が不十分であり、銅含有率が20重量%を超えると銅含有鉄粉の原価が高くなり経済的に不利となる。

【0009】地下水と土壌の浄化手段としては、土壌中または汚染地下水中に銅含有鉄粉を0.1～10重量%の範囲内で添加して反応させる。銅含有鉄粉の添加量が0.1重量%未満では、十分な分解速度が期待されず、10重量%を超えると処理費用が過大となり経済的に不利である。鉄粉を土壌に混合するには、原位置処理の場合、空気・窒素などの高圧ガスまたは水等の高圧媒体を利用して地中に散布する方法または地盤改良工事で利用される土木機械を用いて機械的に掘削混合する方法等がとられる。掘削処理の場合は、ニーダー、ミキサー、ブレンダー等の混合装置の利用も可能である。上記の操作によって数時間～数週間で土壌の汚染に係わる環境基準（平成3年8月23日環告、改正、平5環告19、平6環告5・環告25、平成7年環告19）以下まで土壌を浄化することができる。

【0010】

【実施例1】地下水浄化の効果について検討するため、銅含有鉄粉による分解試験を次のようにして行った。100mLバイアル瓶（日電理化硝子製、容量120m

L）中に脱イオン水100mLを入れ、これに有機塩素化合物1μLと銅含有鉄粉0.6gを加えた後、テフロンライナー付きゴム栓とアルミキャップでバイアル瓶を密封した。このとき、バイアル瓶の上部に20mL程度のヘッドスペースが生じる。密封した前記のバイアル瓶を恒温室内で振とう機を使用して120min⁻¹の振とう速度で振とうした。

【0011】前記のヘッドスペースから一定時間毎に100μLのサンプルガスを採取し、ガスクロマトグラフ質量分析装置GC-MS（ヒューレット・パッカード社製HP-5973）によって分析を行い、各サンプル内の有機塩素化合物濃度の経時変化を求めた。試験に使用する銅含有鉄粉は、50g/Lの硫酸銅水溶液を調製し、この溶液に鉄粉（同和鉄粉株式会社製E-200）を添加し（重量比で銅：鉄＝1：3.5）、析出したものを吸引濾過装置で回収後、真空乾燥することによって作成した。この操作によって銅含有率20重量%の銅含有鉄粉を得た。

【0012】有機塩素化合物として、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、メチルクロロホルム（1, 1, 1-トリクロロエタン）、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 1-ジクロロエチレン、シス-1, 2-ジクロロエチレン、トランス-1, 2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1, 3-ジクロロプロペンおよび1, 3-ジクロロプロパンの16物質を選び、それぞれについて上記の方法で銅含有鉄粉による分解試験を行った。試験の結果を表1に示す。

【0013】

【表1】

有機塩素化合物	経過時間 日数	実施例 (銅含有鉄粉) 残存率(%)	比較例 (鉄粉 E-200) 残存率(%)
ジクロロメタン	4	51.9	100
クロロホルム	4	<0.5	100
四塩化炭素	1	<0.5	<0.5
1,1-ジクロロエタン	4	<0.5	100
1,2-ジクロロエタン	13	47.2	100
メチルクロロホルム	1	<0.5	100
1,1,2-トリクロロエタン	4	<0.5	100
1,1,1,2-テトラクロロエタン	1	<0.5	<0.5
1,1,2,2-テトラクロロエタン	1	<0.5	13.4
1,1-ジクロロエチレン	5	<0.5	100
シス-1,2-ジクロロエチレン	5	8.8	100
トランス-1,2-ジクロロエチレン	5	<0.5	100
トリクロロエチレン	1	31.6	100
テトラクロロエチレン	5	<0.5	99.0
1,3-ジクロロプロペン	1	1.2	83.5
1,3-ジクロロプロパン	13	40.2	100

【0014】これら16物質のうち、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレンおよび1,3-ジクロロプロパンは、反応開始後13日以内にその含有量が半減または半分以下に減少した。シス-1,2-ジクロロエチレンと1,3-ジクロロプロペンは、反応開始から1～5日後に残存率が10%以下になった。その他の物質は、反応開始から1～5日後に検出限界値以下のレベルまで減少した。さらに、これら16物質の分解産物は、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロペン等の無害ガスであり、その他の中間副生成物は検出されなかった。

【0015】

【比較例1】銅含有鉄粉の代わりに鉄粉（同和鉄粉株式会社製E-200）を使用した以外は実施例1と同様の方法で、上記16物質について分解試験を行った。試験の結果を表1に示す。これら16物質のうち、四塩化炭素、1,1,1,2-テトラクロロエタンおよび1,

1,2,2-テトラクロロエタンは、反応開始後1日で85%以上の分解を示したが、その他の物質については、反応開始後1～13日では有意な濃度減少がみられなかった。

【0016】

【実施例2】土壌浄化の効果について検討するため、40g砂質土壌中に脱イオン水で調製したトリクロロエチレン溶液を加えて、100mg/kgのトリクロロエチレン汚染土壌を作製した。この土壌に重量比2.5%の銅含有鉄粉を混合し、容量120mLバイアル瓶中で密封することによってサンプル試料とした。トリクロロエチレン濃度測定は、GC-FIDによって経時的に行なった。分解期間中、試料サンプルは25℃恒温室中に静置した。

【0017】

【表2】

反応時間[day]	トリクロロエチレン残存率 (銅含有鉄粉) (%)	トリクロロエチレン残存率 (鉄粉 E-200) (%)
3	<0.5	34.2
12	<0.5	0.5
19	試験せず	0.5

【0018】表2から、トリクロロエチレンは、反応開始後3日以内に検出限界値以下のレベルまで減少した。さらに、分解産物はエチレンとエタンのみの無害化ガス

であり、その他の中間産物は検出されなかった。この傾向はトリクロロエチレンの分解に限らず、テトラクロロエチレンやメチルクロロホルム、ジクロロメタンなどの

有機塩素化合物について見られた。

【0019】

【比較例2】銅含有鉄粉の代わりに鉄粉（同和鉄粉株式会社製E-200）を使用した以外は実施例2と同様の方法でトリクロロエチレンについて分解試験を行なった。試験の結果を表2に示す。トリクロロエチレンは反応開始後3日で65%以上、12日で99%以上の分解を示したが、銅含有鉄粉を用いた場合と比較して反応時間が長くなることが確認された。

【0020】

【発明の効果】本発明の土壌および地下水浄化方法は従来公知の土壌ガス吸引法、地下水揚水処理法、熱脱着法等の有機塩素化合物除去方法等の持つ欠点を克服し、ま

た従来公知の熱分解法、微生物分解法、地中反応壁を用いる方法などに伴う欠点も克服した。さらに、上記実施例および比較例で示したように、海绵状鉄粉使用の場合、分解可能な有機塩素化合物の種類が限られ、しかもその分解速度が遅いが、本発明の方法によれば、選択された16種類の有機塩素化合物のすべてが有意な分解を示し、鉄粉使用の場合に比べて分解速度が著しく改善される。さらに、分解産物はメタン、エタン、エチレン、プロパン、プロペン等の無害ガスである。したがって、本発明の方法によって従来の鉄粉使用による分解の問題点が解決され、有機塩素化合物による地下水や土壌の汚染をより高度に浄化できことが期待される。